

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-211107

(P2004-211107A)

(43) 公開日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08G 64/30

F 1

C08G 64/30

テーマコード (参考)

4 J O 2 9

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 30 頁)

|              |                                     |          |  |
|--------------|-------------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2004-129525 (P2004-129525)        | (71) 出願人 | 303046314<br>旭化成ケミカルズ株式会社                    |
| (22) 出願日     | 平成16年4月26日 (2004.4.26)              |          | 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号                            |
| (62) 分割の表示   | 特願2000-553493 (P2000-553493)<br>の分割 | (74) 代理人 | 100094709<br>弁理士 加々美 紀雄                      |
| 原出願日         | 平成10年6月22日 (1998.6.22)              | (74) 代理人 | 100116713<br>弁理士 酒井 正己                       |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平10-157602                        | (74) 代理人 | 100117145<br>弁理士 小松 純                        |
| (32) 優先日     | 平成10年6月5日 (1998.6.5)                | (72) 発明者 | 小宮 強介<br>東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭<br>化成ケミカルズ株式会社内 |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                            | (72) 発明者 | 福岡 伸典<br>岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成<br>ケミカルズ株式会社内   |
|              |                                     | 最終頁に続く   |  |

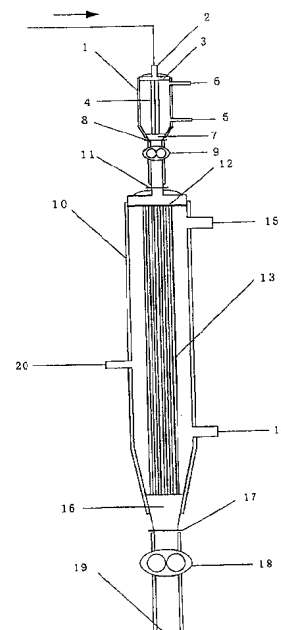
(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム

## (57) 【要約】

【課題】 溶融法により芳香族ポリカーボネートを製造するに当り、大量の不活性ガスを使用しなくても、着色がなく機械的物性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造することができ、且つ、得られる芳香族ポリカーボネートの分子量のパラツキが少なく、長期間安定的に高品質の芳香族ポリカーボネートを製造することができるシステムを提供する。

【解決手段】 芳香族ジヒドロキシ化合物をシアリールカーボネートと反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーを所定の圧力下に不活性ガスで処理することによって、該溶融プレポリマーに該不活性ガスを吸収させる吸収装置（1）、及び該不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーを重合させる重合器（10）を包含することを特徴とする芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーに不活性ガスを吸収させるための不活性ガス吸収装置(1)、不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーを重合させるための重合反応ゾーンを有する重合器(10)、不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーを該不活性ガス吸収装置(1)から所定の流量で該重合器(10)に供給するための溶融プレポリマー排出ポンプ(9)、及び該重合器(10)で得られた芳香族ポリカーボネートを排出するための排出ポンプ(18)を包含し、且つ、該不活性ガス吸収装置(1)、該溶融プレポリマー排出ポンプ(9)、該重合器(10)、及び該芳香族ポリカーボネート排出ポンプ(18)が、この順序で結合されてなることを特徴とする芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

10

## 【請求項2】

前記不活性ガス吸収装置(1)は、芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマー供給口、不活性ガス供給口、該溶融プレポリマーに不活性ガスを吸収させて不活性ガスを吸収した溶融プレポリマーを得るための不活性ガス吸収ゾーン、及び不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーの排出口を有しており、前記重合器(10)は、不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーの供給口、該溶融プレポリマーを重合反応ゾーンに供給するための不活性ガスを吸収した溶融プレポリマーの供給ゾーン、重合反応ゾーン、重合反応ゾーンに設けられた真空ベント口、及び芳香族ポリカーボネート排出口を有しており、且つ、前記芳香族ポリカーボネート排出ポンプ(18)は、該重合器(10)の排出口から所定の流量で該芳香族ポリカーボネートを抜き出すことが可能なポンプであることを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

20

## 【請求項3】

不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーを重合させるための前記重合器(10)の重合反応ゾーンが、該重合器(10)の中に固定され且つ下方に延びる少なくとも一つのガイドを有するガイド接触落下重合反応ゾーンであり、該ガイド接触落下重合反応ゾーンは、不活性ガスを吸収した溶融プレポリマー供給ゾーンと、少なくとも一つの孔を有する溶融プレポリマー分配板によって仕切られており、該溶融プレポリマー供給ゾーンは、該分配板の該孔を介して該ガイド接触落下重合反応ゾーンに連通しており、該ガイドは、該分配板の該孔に対応して配設されていることを特徴とする請求項1または2記載の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

30

## 【請求項4】

前記重合器(10)がワイヤー接触流下式重合器であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

## 【請求項5】

前記ガイドが円柱状のものであることを特徴とする請求項3に記載の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

## 【請求項6】

前記ガイドが金網状のものであることを特徴とする請求項3に記載の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

40

## 【請求項7】

前記ガイドがパンチングプレート状のものであることを特徴とする請求項3に記載の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステムに関するものである。更に詳細には、本発明は、芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーを所定の圧力下に不活

50

性がガスで処理することによって、該溶融プレポリマーに該不活性ガスを吸収させる吸収装置、該不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーを重合させる重合器を包含することを特徴とする芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという。)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。

10

【0003】

しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム及び、溶媒として大量に用いる塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難なことなどの問題があった。

【0004】

一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとを溶融状態でエステル交換し、副生するフェノールを抜き出しながら重合する溶融法が以前から知られている。溶融法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、重合が進行すると共にポリマーの粘度が上昇し、副生するフェノールなどを効率よく系外に抜き出す事が困難になり、重合度を上げにくくなるという本質的な問題があった。

20

【0005】

従来、芳香族ポリカーボネートを溶融法で製造するための重合器としては、種々の重合器が知られている。機を備えた縦型の槽型重合器を用いる方法は一般に広く知られている。しかしながら、縦型の槽型重合器は小スケールでは容積効率がよく、シンプフルであるという利点を有し、効率的に重合を進められるが、工業的規模では、上述したように重合の進行と共に副生するフェノールを効率的に系外に抜き出す事が困難となり重合速度が極めて低くなるという問題を有している。

30

【0006】

すなわち、大スケールの縦型の槽型重合器は、通常、蒸発面積に対する液容量の比率が小スケールの場合に比べて大きくなり、いわゆる液深が大きな状態となる。この場合、重合度を高めていくために真空度を高めていっても、槽の下部は液深があるために、上部の空間部よりも液深に相当する高い圧力で重合されることになり、フェノール等は効率的に抜き出すことが困難になるのである。

【0007】

この問題を解決するため、高粘度状態のポリマーからフェノール等を抜き出すための工夫が種々なされている。例えば、ベント部を有するスクリュウ型重合器を用いる方法(特許文献1参照)、嚙合型2軸押出機を用いる方法(特許文献2参照)、また、薄膜蒸発型反応器、例えばスクリュウ蒸発器や遠心薄膜蒸発器等を用いる方法(特許文献3参照)が開示されており、さらに、遠心薄膜型蒸発装置と横型槽型重合槽とを組み合わせる方法(特許文献4参照)が具体的に開示されている。

40

【0008】

又、本発明者らは、溶融プレポリマーを自由落下させながら重合させる多孔板型反応器を用いる方法、及び、溶融プレポリマーをワイヤーに沿わせて落下させながら重合させるワイヤー接触流下式反応器を用いる方法を開発した(例えば、特許文献5参照)。

【0009】

上記の縦型槽型重合器、嚙合型2軸押出機、薄膜蒸発型反応器などを用いて溶融法で芳香族ポリカーボネートを製造する際、不活性ガス雰囲気下で重合を実施する方法につ

50

いては広く知られている。例えば、酸化的な二次反応を避けるために、減圧下、不活性ガス雰囲気下でのエステル交換法により芳香族ポリカーボネートを製造する方法（例えば、特許文献6、7参照）が提案されており、製造する芳香族ポリカーボネートに対して少量の不活性ガスが重合器内に供給されている。

#### 【0010】

一方、平衡重縮合反応で生成するフェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物を重合系外に抜き出すために大量の不活性ガスを使用する方法として、オリゴカーボネート溶融物と共に該オリゴカーボネート1kg当たり1m<sup>3</sup>以上の不活性ガスを常圧又は加圧下で加熱した重合器内に連続的に導入し、平衡重縮合反応で副生するフェノール等を搬送させることによって芳香族ポリカーボネートを製造する方法（特許文献8参照）が提案されている。しかしながら、搬送剤として大量の不活性ガスを用いて芳香族ポリカーボネートを製造する方法は、重合に使用された不活性ガスを繰り返し重合に使用する場合、不活性ガス中の芳香族モノヒドロキシ化合物を分離する必要が生じ、大きな分離設備が必要となる。

#### 【0011】

また、粘度平均分子量1,000～25,000の低分子量ポリカーボネートを製造する第一反応帯域、粘度平均分子量10,000～50,000のポリカーボネートを製造する第二反応帯域において、芳香族ジヒドロキシ化合物に対してそれぞれ、重量比で0.01～20、0.002～10の不活性ガスを供給してポリカーボネートを製造する方法（特許文献9参照）が提案されている。この方法も、平衡重縮合反応で生成する芳香族モノヒドロキシ化合物（フェノール）を搬送によって留去する目的で不活性ガスが用いられているため、不活性ガスの使用量は多く、特許文献8記載の方法と同様の問題点を有している。

#### 【0012】

本発明者等の提案したフレポリマーを多孔板からワイヤに沿わせて落下させながら重合させる方法は特許文献10に記載されているが、該特許文献には、着色のない高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造できることが示されており、重合系内に不活性ガスを少量供給する実施例も記載されている。本発明者等はまた、不活性ガス流通下の空間中でフレポリマーをガイドに沿わせて落下させながら重合させる際に、不活性ガス中に含まれる芳香族モノヒドロキシ化合物の不活性ガスに対する分圧比の範囲を特定し、不活性ガスの回収設備が過大にならない方法を提案した（特許文献11参照）。

#### 【0013】

上記のような、不活性ガスを用いてフェノール等を効率的に抜き出して芳香族ポリカーボネートを製造しようとする方法は、従来、いずれも重合器内に不活性ガスを連続的に供給し、重合器内のフェノール等の分圧を下げることによって重合を進行させる方法であり、重合速度を効果的に高めるためには大量の不活性ガスを必要とするものであった。また、重合器内にだけ不活性ガスを導入して生成する芳香族モノヒドロキシ化合物を留去する方法は、機械的物性に優れ、かつ安定な分子量の芳香族ポリカーボネートを製造するのに十分に効果のある方法ではなかった。

#### 【0014】

【特許文献1】特公昭50-19600号公報  
802号明細書に対応）

（英国特許第1007

40

【特許文献2】特公昭52-36159号公報

【特許文献3】特公昭53-5718号公報

（米国特許第3,88

8,826号に対応）

【特許文献4】特開平2-153923号公報

【特許文献5】米国特許第5,589,564号明細書

【特許文献6】米国特許第2,964,297号明細書

【特許文献7】米国特許第3,153,008号明細書

【特許文献8】特開平6-206997号公報

（米国特許第5,38

4,389号明細書に対応）

50

【特許文献 9】特開平 6-248067 号公報

【特許文献 10】米国特許第 5,589,564 号明細書

【特許文献 11】特開平 8-325373 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、不純物や残留塩化メチレンの分離の問題のない溶融法により芳香族ポリカーボネートを製造する際、大量の不活性ガスを使用しなくても、着色がなく機械的物性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で、工業的に好ましい手段で製造できるばかりでなく、分子量のバラツキが少なく長期間安定的に高品質の芳香族ポリカーボネートを製造できる、極めて有利なシステムを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、芳香族ポリカーボネートを製造するのに際し、従来の不活性ガスを溶融重合法に用いる方法に伴う上記した種々の問題を解決するため鋭意検討を進めた。その結果、驚くべきことに、溶融法により芳香族ポリカーボネートを製造する際、重合工程の前に、少量の不活性ガスを溶融プレポリマーに吸収させる不活性ガス吸収工程を設けることにより、大量の不活性ガスを使用しなくても、着色がなく機械的物性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造することができるばかりでなく、得られる芳香族ポリカーボネートの分子量のバラツキが少なく、長期間安定的に高品質の芳香族ポリカーボネートを製造することができることを見出して、本発明を完成した。

20

【0017】

本発明によれば、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートから芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステムであって、

(a) 芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーを所定の圧力下に不活性ガスで処理することによって、該溶融プレポリマーに該不活性ガスを吸収させる吸収装置、

(b) 該不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーを重合させる重合器、

を包含することを特徴とする芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステムが提供される。

30

【0018】

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

(1) 芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーに不活性ガスを吸収させるための不活性ガス吸収装置(1)、不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーを重合させるための重合反応ゾーンを有する重合器(10)、不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーを該不活性ガス吸収装置(1)から所定の流量で該重合器(10)に供給するための溶融プレポリマー排出ポンプ(9)、及び該重合器(10)で得られた芳香族ポリカーボネートを排出するための排出ポンプ(18)を包含し、且つ、該不活性ガス吸収装置(1)、該溶融プレポリマー排出ポンプ(9)、該重合器(10)、及び該芳香族ポリカーボネート排出ポンプ(18)が、この順序で結合されてなることを特徴とする芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

40

【0019】

(2) 前記不活性ガス吸収装置(1)は、芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマー供給口、不活性ガス供給口、該溶融プレポリマーに不活性ガスを吸収させて不活性ガスを吸収した溶融プレポリマーを得るための不活性ガス吸収ゾーン、及び不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーの排出口を有しており、前記重合器(10)は、不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーの供給口、該溶融プレポリマーを重合反応ゾーンに供給するための不活性ガスを吸収した溶融プレポリマーの供給ゾーン、重合反応ゾーン、重合反応ゾーン

50

に設けられた真空ベント口、及び芳香族ポリカーボネート排出口を有しており、且つ、前記芳香族ポリカーボネート排出ポンプ（１８）は、該重合器（１０）の排出口から所定の流量で該芳香族ポリカーボネートを抜き出すことが可能なポンプであることを特徴とする上記（１）の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

#### 【００２０】

（３）不活性ガスを吸収した該溶融フレポリマーを重合させるための前記重合器（１０）の重合反応ゾーンが、該重合器（１０）の中に固定され且つ下方に延びる少なくとも一つのガイドを有するガイド接触落下重合反応ゾーンであり、該ガイド接触落下重合反応ゾーンは、不活性ガスを吸収した溶融フレポリマー供給ゾーンと、少なくとも一つの孔を有する溶融フレポリマー分配板によって仕切られており、該溶融フレポリマー供給ゾーンは、該分配板の該孔を介して該ガイド接触落下重合反応ゾーンに連通しており、該ガイドは、該分配板の該孔に対応して配設されていることを特徴とする上記（１）、（２）の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

#### 【００２１】

（４）該重合器（１０）がワイヤー接触流下式重合器であることを特徴とする上記（１）～（３）の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

（５）前記ガイドが円柱状のものであることを特徴とする上記（３）の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

（６）前記ガイドが金網状のものであることを特徴とする上記（３）の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

（７）前記ガイドがパンチングプレート状のものであることを特徴とする上記（３）の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステム。

#### 【００２２】

以下に述べる方法も本発明のシステムを実施するにあたり、好ましい諸態様である。

〔１〕芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するにあたり、

（α）芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融フレポリマーを不活性ガス吸収装置（１）で所定の圧力 $P_g$ 下に不活性ガスで処理することによって、該溶融フレポリマーに該不活性ガスを吸収させ、

（β）該不活性ガスを吸収した該溶融フレポリマーを、不活性ガス吸収工程（α）よりも低い圧力 $P_p$ 下で重合に付し、所定の重合度にまで該溶融フレポリマーを重合させることを包含し、且つ、

（γ）該不活性ガス吸収工程（α）で用いる該所定の圧力 $P_g$ が、該溶融フレポリマーを得るために用いられた反応圧力以上である

ことを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

#### 【００２３】

〔２〕該不活性ガス吸収工程（α）の前と後の溶融フレポリマーの分子量変化が下記式で表されることを特徴とする上記〔１〕に記載の方法。

$$(M_2 - M_1) \leq 500$$

（但し、上記式において、 $M_1$  及び $M_2$  は、それぞれ、不活性ガス吸収工程（α）の前及び後における溶融フレポリマーの数平均分子量を表す。）

#### 【００２４】

〔３〕該不活性ガス吸収工程（α）で用いる該所定の圧力 $P_g$ が、下記式（１）を満足することを特徴とする上記〔１〕または〔２〕に記載の方法。

$$P_g > 4 \times 10^{1.2} \times M_1^{-2.6871} \quad (1)$$

（但し、式（１）において、 $P_g$  は、不活性ガス吸収工程（α）で用いる圧力（ $P_\alpha$ ）を表し；そして $M_1$  は、不活性ガス吸収工程（α）の前における溶融フレポリマーの数平均分子量を表す。）

#### 【００２５】

〔4〕 $M_2$  が 5, 178 未満の場合、重合工程 (b) で用いる圧力  $P_p$  が下記式 (2) を満足し、 $M_2$  が 5, 178 以上の場合、重合工程 (b) で用いる圧力  $P_p$  が、下記式 (3) を満足することを特徴とする上記〔1〕～〔3〕に記載の方法。

$$P_g > P_p > -0.056 \times M_2 + 290 \quad (2)$$

(但し、式 (2) において、 $P_g$  及び  $P_p$  は、それぞれ、不活性ガス吸収工程 (a) 及び重合工程 (b) で用いる圧力 ( $P_a$ ) を表し；そして  $M_2$  は、不活性ガス吸収工程 (a) の後における溶融フレポリマーの数平均分子量を表す。)

$$P_g > P_p > 0 \quad (3)$$

(但し、式 (3) において、 $P_g$  及び  $P_p$  は、上記式 (2) に関して定義した通りである。)

#### 【0026】

〔5〕重合工程 (b) を、溶融フレポリマーをガイドの表面に沿って流下せしめ、その落下中に該溶融フレポリマーの重合が行われるガイド接触落下重合プロセスによって行うことを特徴とする上記〔1〕～〔4〕に記載の方法。

〔6〕重合工程 (b) において、ガイドに沿って流下する該溶融フレポリマーが、常時発泡状態であることを特徴とする上記〔5〕に記載の方法。

〔7〕該不活性ガスを吸収した該溶融フレポリマーを重合工程 (b) で該溶融フレポリマーの重合を行うための重合帯域に連続的に供給し、該重合工程 (b) で製造された芳香族ポリカーボネートを該重合帯域から連続的に抜き出し、重合工程 (b) を連続的に行うことを特徴とする上記〔1〕～〔6〕に記載の方法。

〔8〕不活性ガスが窒素であることを特徴とする上記〔1〕～〔7〕に記載の方法。

〔9〕不活性ガス吸収工程 (a) における不活性ガスの吸収量が、溶融フレポリマー 1 kg に対して、0.0001～1 Nl (但し、Nl は標準温度・圧条件下で測定した l (リットル) である) であることを特徴とする上記〔1〕～〔8〕に記載の方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0027】

本発明のシステムは、ホスゲン法による芳香族ポリカーボネートの製造プロセスに存在する種々の問題点 (例えば、毒性の高いホスゲンを大量に使うこと、大量の塩化メチレンなどを溶媒として大量に使うこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウムおよび、塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難、等) を解決するだけでなく、これまでの溶融エステル交換法プロセスに存在している課題 (例えば、重合の進行と共にポリマーの粘度が上昇し、副生するフェノールなどを効率よく系外に抜き出す事が困難になり、重合度を上げにくくなるという本質的な問題、重合器内に不活性ガスを導入して重合速度を効果的に高めようとするれば大量の不活性ガスを必要とし、該不活性ガスと副生フェノール等との分離回収設備を大きなものにしなければならないこと、重合器内にだけ不活性ガスを導入して副生フェノール等を随伴留去する方法は、機械的物性に優れ、かつ安定な分子量の芳香族ポリカーボネートを製造するのに十分な効果のある方法ではないこと、等) を解決するものである。

即ち、本発明のシステムによれば、着色がなく機械的物性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを、高い重合速度で、大量の不活性ガスを使用することなく製造することができ、しかも分子量のパラッキが少なく、長期間安定的に芳香族ポリカーボネートを製造することができるのである。従って、本発明は工業的に極めて優れた効果のあるシステムである。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0028】

本発明の上記及び他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、添付の図面を参照しながら述べる詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0029】

従来、不活性ガスを用いてフェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物を効率的に抜き出して芳香族ポリカーボネートを製造しようとする方法は、いずれの場合においても重合器内に不活性ガスを供給する方法であったが、驚くべき事に、不活性ガス吸収工程において不活性ガスを溶融プレポリマーに吸収させ、得られる不活性ガスを吸収した溶融プレポリマーを重合させる原出願（特願2000-553493号）の発明の方法によると、不活性ガス吸収工程がなく、重合器内に不活性ガスを供給する従来の方法に比べて、格段に重合速度が高められることが明らかとなった。

#### 【0030】

重合器内に不活性ガスを連続的に供給して流通させることによって重合速度が高まる理由は、この重合反応が平衡反応であるため、副生するフェノールが不活性ガスに随伴除去されることにより、重合器内のフェノール分圧が下がり、平衡的に重合が有利に進むことができるためであると理解されている。この様な場合には、従来の方法では、重合速度を高めるためには、不活性ガスの供給量を多くしなければならず、そのための不活性ガスの大量使用に伴う種々の問題が避けられないという困難があった。

#### 【0031】

ところが、原出願発明の方法により、意外にも、不活性ガスの供給量を少なくしてかつ重合速度を高めることが可能になったのである。即ち、原出願発明においてはフェノール分圧をほとんど下げることのない少量の不活性ガスが溶融プレポリマーに吸収されているだけで重合速度が高まる。このことは、従来知られている不活性ガスの作用機序からは説明できない。

#### 【0032】

しかし、本発明者等による研究によれば、驚くべきことに、不活性ガス吸収工程において不活性ガスを吸収させた溶融プレポリマーを重合させると、該溶融プレポリマーの重合器内での継続的な発泡現象が激しく起こり、該溶融プレポリマーの状態が極めて良くなることが観察されており、この溶融プレポリマーの内部及び表面状態の変化が重合速度を高める原因になっているものと推定される。

#### 【0033】

しかも、重合器内に不活性ガスを導入してフェノールを効率的に抜き出そうとする方法に比べて、不活性ガスをあらかじめ吸収させる原出願発明の方法では、意外なことに、芳香族ポリカーボネートは機械的強度に優れ、分子量のパラツキも非常に小さく、長期間安定的に製造できることも明らかとなった。この理由についても明らかではないが、不活性ガスを不活性ガス吸収装置で該溶融プレポリマーに吸収させた場合には、不活性ガスが均一に溶解することによって重合器内での溶融プレポリマーの発泡状態も従来の方法における場合よりも均一になり、このため、機械的特性が向上し、さらに分子量のパラツキも小さくなるものと考えられる。このようにして、従来の不活性ガスを導入しながら芳香族ポリカーボネート溶融プレポリマーを重合する方法において避けることのできなかった諸問題が一挙に解決された。

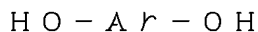
#### 【0034】

本発明は、このように、着色がなく機械的物性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造することができるばかりでなく、得られる芳香族ポリカーボネートの分子量のパラツキが少なく、長期間安定的に高品質の芳香族ポリカーボネートを製造することができる原出願発明に記載の方法を実現するためのシステムを提供することにある。

#### 【0035】

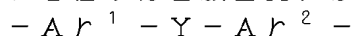
以下に本発明について詳細に説明する。

本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、次式で示される化合物である。



（式中、Arは2価の芳香族基を表す。）

ここで、2価の芳香族基Arは、好ましくは例えば、次式で示されるものである。



10

20

30

40

50

(式中、 $A_{r^1}$  及び  $A_{r^2}$  は、各々独立にそれぞれ炭素数 5～70 を有する 2 価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表し、 $Y$  は炭素数 1～30 を有する 2 価のアルカン基を表す。)

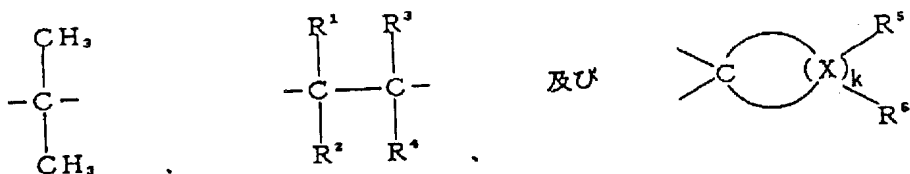
【0036】

2 価の芳香族基  $A_{r^1}$ 、 $A_{r^2}$  において、1 つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1 ないし複数の環形成窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げることができる。2 価の芳香族基  $A_{r^1}$ 、 $A_{r^2}$  は、例えば、置換又は非置換のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は前述のとおりである。

2 価のアルカン基  $Y$  は、例えば、下記化 1 で示される有機基である。

【0037】

【化 1】



20

【0038】

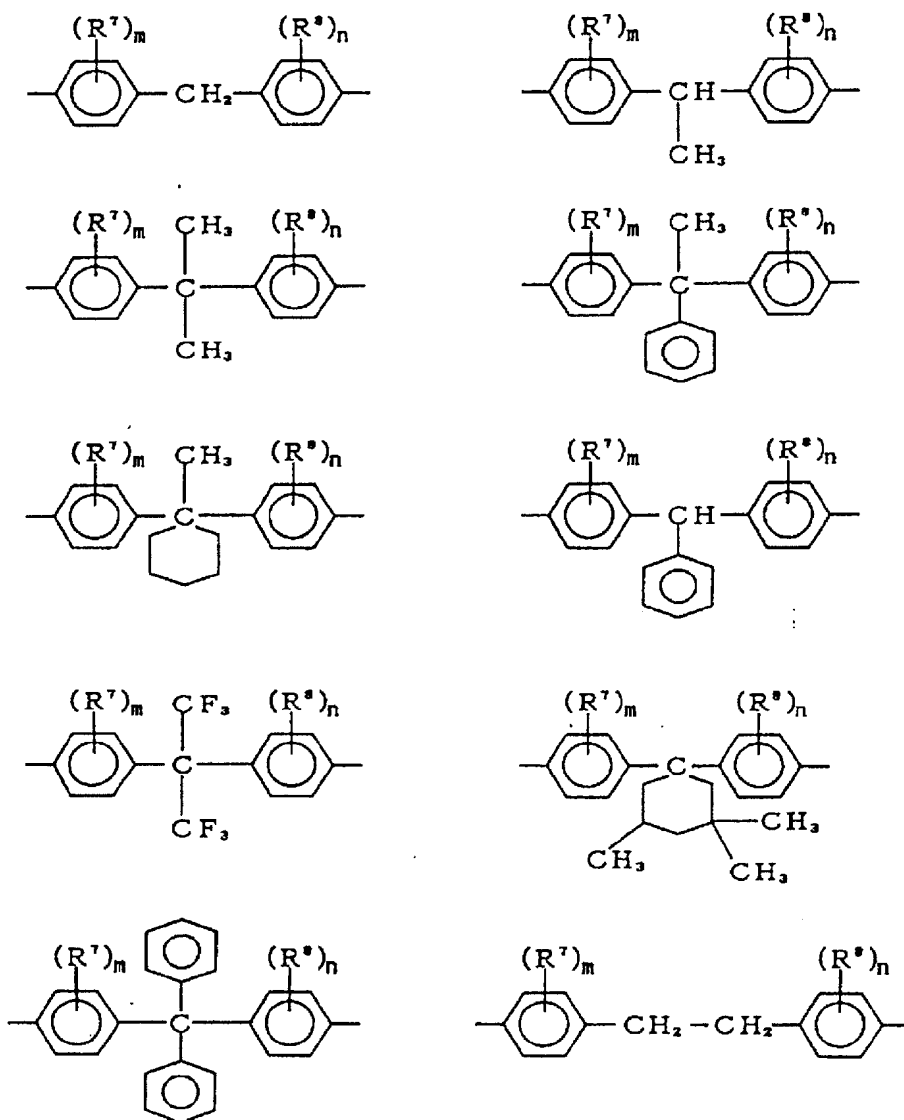
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、各々独立に水素、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基、環構成炭素数 5～10 のシクロアルキル基、環構成炭素数 5～10 の炭素環式芳香族基、炭素数 6～10 の炭素環式アラルキル基を表す。 $k$  は 3～11 の整数を表し、 $R^5$  および  $R^6$  は、各  $X$  について個々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数 1～6 のアルキル基を表し、 $X$  は炭素を表す。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

このような 2 価の芳香族基  $A_r$  としては、例えば、下記化 2 で示されるものが挙げられる。

【0039】

30

## 【化 2】



10

20

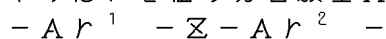
30

## 【0040】

(式中、 $R^7$ 、 $R^8$  は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、 $m$ および $n$ は1～4の整数で、 $m$ が2～4の場合には各 $R^7$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 $n$ が2～4の場合には各 $R^8$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

40

さらに、2価の芳香族基 $Ar$ は、次式で示されるものであってもよい。

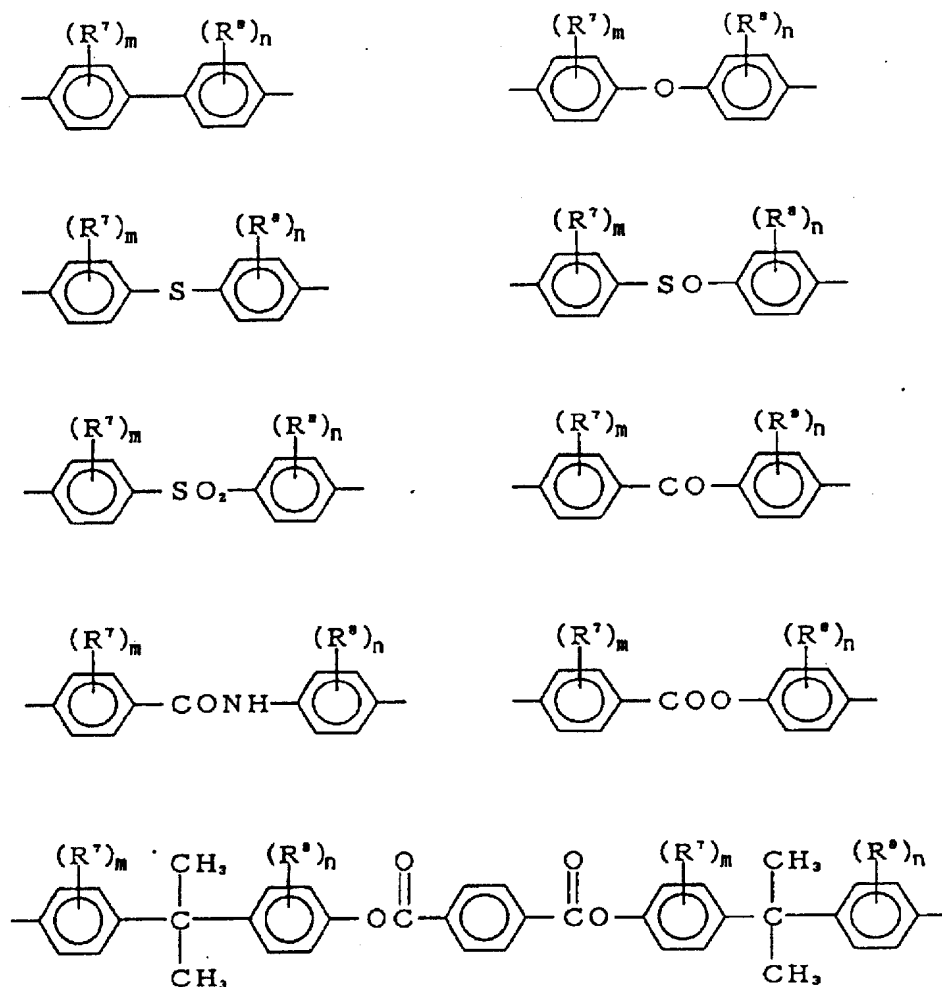


(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は前述の通りで、 $X$ は単結合又は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R^1)-$ などの2価の基を表す。ただし、 $R^1$ は前述のとおりである。)

このような2価の芳香族基 $Ar$ としては、例えば、下記化3に示されるものが挙げられる。

## 【0041】

## 【化 3】



10

20

30

## 【0042】

(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $m$ および $n$ は、前述のとおりである。)

さらに、2価の芳香族基 $A_r$ の具体例としては、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のナフチレン、置換または非置換のピリジレン等が挙げられる。

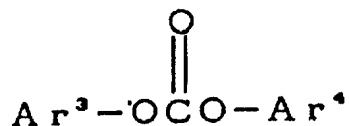
本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としてはビスフェノールAが挙げられる。また、本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、分岐構造を導入するための3価の芳香族トリヒドロキシ化合物を併用してもよい。

本発明で用いられるジアリールカーボネートは、下記化4で表される。

40

## 【0043】

## 【化 4】



## 【0044】

(式中、 $A_r^3$ 、 $A_r^4$  はそれぞれ1価の芳香族基を表す。)

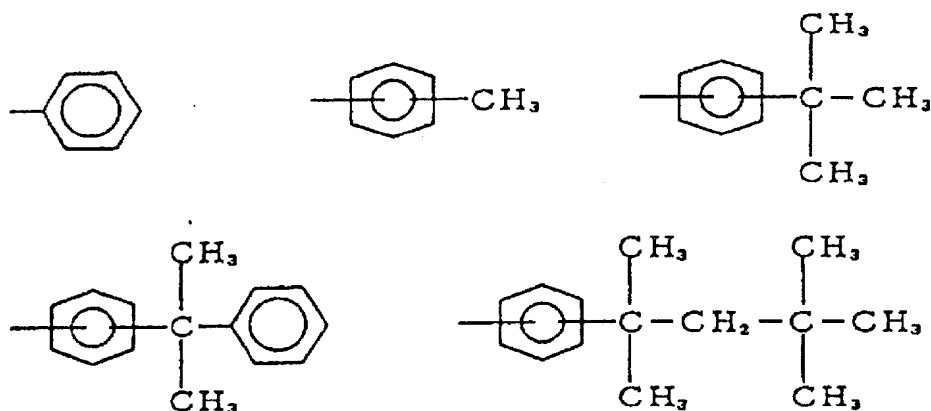
50

$A_{r^3}$  及び  $A_{r^4}$  は、1価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表すが、この  $A_{r^3}$ 、 $A_{r^4}$  において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。 $A_{r^3}$ 、 $A_{r^4}$  は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。1価の芳香族基  $A_{r^3}$  及び  $A_{r^4}$  の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。

好ましい  $A_{r^3}$  及び  $A_{r^4}$  としては、それぞれ例えば、下記化5に示されるものなどが挙げられる。

【0045】

【化5】

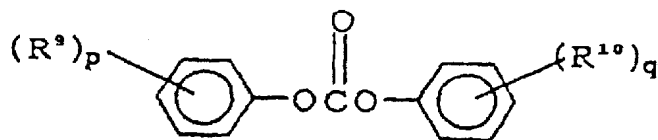


【0046】

ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記化6で示される置換又は非置換のジフェニルカーボネート類をあげることができる。

【0047】

【化6】



【0048】

(式中、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、各々独立に水素原子、炭素数1～10を有するアルキル基、炭素数1～10を有するアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、 $p$  及び  $q$  は1～5の整数で、 $p$  が2以上の場合には、各  $R^9$  はそれぞれ異なるものであっても良いし、 $q$  が2以上の場合には、各  $R^{10}$  は、それぞれ異なるものであっても良い。)

【0049】

このジアリールカーボネート類の中でも、非置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジセブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0050】

10

20

30

40

50

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの使用割合（仕込比率）は、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類や、重合温度その他の重合条件によって異なるが、ジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、通常 0.9～2.5 モル、好ましくは 0.95～2.0 モル、より好ましくは 0.98～1.5 モルの割合で用いられる。

#### 【0051】

本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから製造された溶融状態のプレポリマー（以下、溶融プレポリマーと表す）とは、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートから製造される、目的とする重合度を有する芳香族ポリカーボネートより重合度の低い重合途中の溶融物を意味しており、もちろんオリゴマーであって良い。

#### 【0052】

本発明でいう不活性ガスとは、該溶融プレポリマーと化学反応を起こさず、かつ重合条件下で安定なガスの総称であり、不活性ガスの具体例としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や、プレポリマーが溶融状態を保つ温度においてガス状である有機化合物、炭素数 1～8 の低級炭化水素ガス等が挙げられ、特に好ましいのは窒素である。

#### 【0053】

本発明のシステムの概要を図 1 に基づいて説明する。

本発明のシステムは、芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーに不活性ガスを吸収させるための不活性ガス吸収装置（1）、不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーを重合させるための重合反応ゾーンを有する重合器（10）、不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーを所定の流量で該重合器（10）に供給するための溶融プレポリマー排出ポンプ（9）、及び得られた芳香族ポリカーボネートを排出するための排出ポンプ（18）を包含し、且つ、該不活性ガス吸収装置（1）、該溶融プレポリマー排出ポンプ（9）、該重合器（10）、及び該芳香族ポリカーボネート排出ポンプ（18）は、この順序で結合されてなることを特徴としている。

#### 【0054】

本発明で用いられる不活性ガス吸収装置（1）には、溶融芳香族ポリカーボネートプレポリマー供給口（2）、不活性ガス供給口（5）、該溶融プレポリマーに不活性ガスを吸収させて不活性ガスを吸収した溶融プレポリマーを得るための不活性ガス吸収ゾーン、及び不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマーの排出口（8）を有していることが好ましい。

#### 【0055】

本発明で用いられる重合器（10）には、不活性ガスを吸収した該溶融プレポリマー供給口（11）、該溶融プレポリマーを重合反応ゾーンに供給するための不活性ガスを吸収した溶融プレポリマー供給ゾーン、重合反応ゾーン、重合反応ゾーンに設けられた真空ベント口（15）、及び芳香族ポリカーボネート排出口（17）を有していることが好ましい。また、本発明で用いられる重合器（10）は、ワイヤー接触流下式重合器であることが好ましい。

#### 【0056】

本発明のシステムでは、不活性ガスを吸収した溶融プレポリマー（7）は、該溶融プレポリマー排出口（8）を経て該不活性ガス吸収装置（1）から抜き出され、該排出ポンプ（9）及び該溶融プレポリマー供給口（11）を経て該重合器（10）に供給され、溶融プレポリマー供給ゾーンを経て、該真空ベント口（15）を通して減圧状態にされている重合反応ゾーンに入り、次いで重合されることにより芳香族ポリカーボネート（16）を得、得られた芳香族ポリカーボネート（16）は該重合器（10）の排出口を経て芳香族ポリカーボネート排出ポンプ（18）から抜き出されるように構成されていることが好ましい。

#### 【0057】

10

20

30

40

50

本発明のシステムを実施する際には、溶融フレポリマーを所定の圧力下で不活性ガスで処理し、該溶融フレポリマーにフレポリマーが重合し難い条件下で不活性ガスを吸収させるために、不活性ガス吸収装置(1)を用いて、不活性ガス吸収工程( $\alpha$ )が行われる。溶融フレポリマーに不活性ガスを吸収させることは、溶融フレポリマー中に不活性ガスを分散および/又は溶解させることを意味している。分散とは、溶融フレポリマー中に不活性ガスが気泡状で混合され、気液混相となっているような状態を意味し、溶解とは溶融フレポリマーに不活性ガスが混じり合い、均一な液相を形成しているような状態を意味する。不活性ガスは単に分散されるだけでなく、溶融フレポリマー中に溶解されることが特に好ましい。不活性ガスを溶融フレポリマー中に効率よく溶解させるためには、気液界面の面積を大きくして接触効率を良くすることや、不活性ガスの加圧下で実施することが好ましい。

10

#### 【0058】

本発明で用いる不活性ガス吸収装置(1)としては、これらの不活性ガスを該溶融フレポリマーに吸収させることができる装置であれば特に型式に制限はなく、例えば、化学装置設計・操作シリーズNo. 2、改訂ガス吸収49～54頁(昭和56年3月15日、化学工業社発行)に記載の充填塔型吸収装置、棚段型吸収装置、スプレー塔式吸収装置、流動充填塔型吸収装置、液膜十字流吸収式吸収装置、高速旋回流方式吸収装置、機械力利用方式吸収装置等の公知の装置や、不活性ガス雰囲気下で該溶融フレポリマーをガイドに沿わせて落下させながら吸収させる装置等が挙げられる。重合器に溶融フレポリマーを供給する配管中に直接不活性ガスを供給して吸収させる装置でも構わない。スプレー塔式吸収装置や、ガイドに沿わせて落下させながら吸収させる装置を用いることは特に好ましい方法である。

20

#### 【0059】

不活性ガス吸収装置(1)は、通常重合器として使用される装置と同じ形式の装置でも構わないが、重合をほとんど進行させない条件下で運転されるため、重合器とは機能的に全く異なるものである。

#### 【0060】

不活性ガス吸収工程( $\alpha$ )前後の溶融フレポリマーの数平均分子量を各々 $M_1$ 、 $M_2$ とした時、不活性ガス吸収工程における分子量変化( $M_2 - M_1$ )が、実質的に1,000未満であることが好ましく、さらに好ましくは500以下である。 $(M_2 - M_1)$ が500よりも大きい場合には、不活性ガスを吸収させた溶融フレポリマーを重合器に供給しても、重合速度を高める効果が小さくなる。この理由については明らかではないが、 $(M_2 - M_1)$ が500よりも大きい場合には、重合が進行する際に発生する芳香族モノヒドロキシ化合物が不活性ガスの吸収を妨げるものと推定される。 $(M_2 - M_1)$ はより好ましくは400以下であり、更に好ましくは300以下である。

30

不活性ガス吸収工程( $\alpha$ )の温度に特に制限はなく、通常150～350℃、好ましくは180～300℃、特に好ましくは、280～290℃の範囲である。

#### 【0061】

本発明のシステムを実施する場合、不活性ガス吸収工程( $\alpha$ )で用いる所定の圧力 $P_g$ ( $P_\alpha$ )は、不活性ガス吸収工程( $\alpha$ )で処理すべき溶融フレポリマーを得る為に用いられた圧力以上であることが好ましい。すなわち、芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることによって芳香族ポリカーボネートの溶融フレポリマーを製造する際に用いられた反応圧力と同じかまたはそれより高い圧力条件下で不活性ガス吸収工程( $\alpha$ )を行うことが好ましい。不活性ガス吸収工程( $\alpha$ )で用いる所定の圧力 $P_g$ ( $P_\alpha$ )は、不活性ガス吸収工程( $\alpha$ )で処理すべき溶融フレポリマーを得るために用いられた反応圧力よりも高いことが更に好ましい。

40

#### 【0062】

また、不活性ガス吸収工程の圧力 $P_g$ ( $P_\alpha$ )は、次に続く重合工程( $\beta$ )の圧力 $P_p$ ( $P_\alpha$ )よりも高い所定圧力であるが、 $M_1$ (上記に定義した通り)に対して、下記式(1)

50

$$P_g > 4 \times 10^{12} \times M_1^{-2.6871} \quad (1)$$
 の関係を満足することが好ましい。

【0063】

不活性ガス吸収工程の圧力  $P_g$  ( $P_a$ ) が、(1) 式の関係を満足しない場合には、重合速度を高める効果が小さくなる。不活性ガス吸収工程の圧力が常圧もしくは加圧であることは、不活性ガスの溶融フレポリマーへの吸収速度を高め、結果的に吸収装置を小さくできる点で特に好ましい。不活性ガス吸収工程の圧力の上限に特に制限はないが、通常、 $2 \times 10^7$   $P_a$  以下、好ましくは  $1 \times 10^7$   $P_a$  以下、更に好ましくは  $5 \times 10^6$   $P_a$  以下の圧力で不活性ガス吸収を行わせる。

【0064】

不活性ガス吸収装置 (1) で溶融フレポリマーに不活性ガスを吸収させる方法としては、不活性ガス吸収工程に供給した不活性ガスの大部分を溶融フレポリマー中に吸収させる方法でも良いし、供給した不活性ガスの一部を溶融フレポリマー中に吸収させる方法でも良い。

【0065】

前者の方法としては、例えばスプレー塔式吸収装置や、ガイドに沿わせて落下させながら吸収させる装置を用い、溶融フレポリマー中に吸収された不活性ガスとほぼ等量の不活性ガスを供給して吸収装置の圧力をほぼ一定に保ちながら吸収させる方法や、溶融フレポリマーを重合器 (10) に供給する配管中に直接不活性ガスを供給する吸収装置を用いる方法等が挙げられる。

【0066】

また後者の方法としては、例えばスプレー塔式吸収装置や、溶融フレポリマーをガイドに沿わせて落下させながら吸収させる装置を不活性ガス吸収装置として用い、吸収装置内に溶融フレポリマー中に吸収される以上の不活性ガスを流通させ、過剰の不活性ガスを不活性ガス吸収装置から排出させる方法等が挙げられる。

不活性ガスの使用量をより少なくする点で、前者の方法が特に好ましい。

【0067】

また、不活性ガス吸収工程は、吸収装置 (1) に溶融フレポリマーを連続的に供給して不活性ガスを吸収させ、不活性ガスを吸収した溶融フレポリマーを連続的に抜き出す連続法、吸収装置 (1) に溶融フレポリマーをバッチ的に仕込んで不活性ガスを吸収させるバッチ法のいずれも可能である。

【0068】

溶融フレポリマーに不活性ガスを吸収させる際、該溶融フレポリマーに吸収させる不活性ガスの量に特に制限はないが、該溶融フレポリマー 1 kg に対して、通常 0.0001 ~ 1 Nl の範囲であり、好ましくは 0.001 ~ 0.8 Nl の範囲であり、更に好ましくは 0.005 ~ 0.6 Nl の範囲である。“Nl” は、標準温度・圧力条件下で測定した l (リットル) を意味する。吸収される不活性ガスの量が該溶融フレポリマー 1 kg に対して 0.0001 Nl より少ない場合は、重合速度を高める効果が小さくなるので好ましくない。また、本発明においては吸収される不活性ガスの量を該溶融フレポリマー 1 kg に対して 1 Nl より多くする必要はない。

【0069】

該溶融ポリマーに吸収される不活性ガスの量は、通常、供給した不活性ガスの量を直接測定する事によって容易に測定することができる。吸収装置 (1) に不活性ガスを流通させながら溶融フレポリマーに吸収させる場合は、供給した不活性ガス量と排出された不活性ガス量の差から、吸収させた不活性ガスの量を求めることができる。また、それは所定の圧力の不活性ガスを仕込んだ吸収装置 (1) に溶融フレポリマーを所定量供給し、溶融フレポリマーに不活性ガスが吸収されることによって生ずる吸収装置 (1) の圧力の低下量から測定することも可能である。更に、それは所定量の溶融フレポリマーを吸収装置にバッチ的に供給した後、不活性ガス吸収量を測定するバッチ方式でも可能であるし、また溶融フレポリマーを吸収装置 (1) に連続的に供給し、連続的に抜き出しながら不活性ガ

10

20

30

40

50

ス吸収量を測定する連続方式でも、可能である。

#### 【0070】

本発明のシステムを実施する際には、不活性ガス吸収装置（１）を用いて不活性ガスを吸収させた該溶融フレポリマーを重合させるために、重合反応ゾーンを有する重合器（１０）を用いて、不活性ガス吸収工程における圧力（ $P_g$ ）よりも低い圧力（ $P_p$ ）下で重合させることによって、さらに重合度を上げる（好ましくは $M_n$ を１，０００以上増大させる）ための重合工程（ｂ）が行われる。

#### 【0071】

本発明の重合工程（ｂ）においては、不活性ガス吸収工程（ $\alpha$ ）後の溶融フレポリマーの数平均分子量 $M_2$ が５，１７８未満の場合、重合工程の圧力 $P_p$ （ $P_\alpha$ ）が、下記式（２）

$$P_g > P_p > -0.056 \times M_2 + 290 \quad (2)$$

の関係を満足し、 $M_2$ が５，１７８以上の場合、重合工程の圧力 $P_p$ （ $P_\alpha$ ）が、下記式（３）

$$P_g > P_p > 0 \quad (3)$$

の関係を満足する事が特に好ましい。

#### 【0072】

$P_p$ が $P_g$ 以上の場合には、重合はほとんど進行しない。 $M_2$ が５，１７８未満の場合、 $P_p$ が（ $-0.056 \times M_2 + 290$ ）以下の場合には、重合速度が極めて低くなる。一般にポリカーボネートをエステル交換反応で製造する場合、重合工程の圧力を下げるほど副生するフェノールを系外に抜き出しやすくなり、重合速度が高くなることが知られている。

#### 【0073】

しかし、本発明の様に不活性ガスを吸収させた溶融フレポリマーを重合させる場合には、驚くべき事に該フレポリマーの数平均分子量（ $M_2$ ）の関数としての特定の圧力〔（ $-0.056 \times M_2 + 290$ ） $P_\alpha$ 〕より低い圧力で重合することは、重合速度の点で不利になることが見出されたのである。この理由については明らかではないが、重合工程の圧力が特定の値より低い場合には、重合器（１０）に不活性ガスを吸収した該溶融フレポリマーが導入された直後に該溶融フレポリマー中の不活性ガスが急速に飛散してしまい、不活性ガスによるフレポリマーの継続的な発泡状態を形成しなくなるためであると推定している。

#### 【0074】

また（２）式により、 $M_2$ が大きくなるほど重合工程の圧力の下限が低くなるのは、不活性ガスを吸収した溶融フレポリマーの分子量が高くなると、溶融粘度が上昇するため不活性ガスがフレポリマー中から飛散しにくくなるためであると考えられる。従って $M_2$ が５，１７８以上の溶融フレポリマーの場合は、重合圧力を低くしていくことによって重合速度が増大していくことが判明した。

#### 【0075】

本発明において、不活性ガスは不活性ガス吸収工程（ $\alpha$ ）で該溶融フレポリマーに吸収させれば、重合器（１０）中に直接供給する必要はないが、付加的に供給させても良い。ただし、不活性ガス吸収工程で該溶融フレポリマーに不活性ガスを吸収させずに、重合器（１０）中に不活性ガスを直接供給するだけでは、本発明のシステムを実施する方法に比べて、重合速度が格段遅くなるだけでなく、得られた芳香族ポリカーボネートの機械的特性、特に引張伸度が低くなって本発明の目的は達成されない。

#### 【0076】

これに対し、本発明のシステムを実施する方法では、機械的特性、特に引張伸度の高い重合体を得られる。この理由については明らかではないが、重合器（１０）においてポリマーを重合させながら直接不活性ガスを供給する場合に比べて、不活性ガスを不活性ガス吸収装置（１）で該溶融フレポリマーに重合し難い条件下で吸収させた場合には、不活性ガスが溶融ポリマー中に均一に溶解することによって重合器（１０）内での溶融フレポリマ

一の発泡状態もより均一になり、機械的特性も向上しかつ、安定な分子量のポリマーを製造できるものと考えられる。

【0077】

また、不活性ガス吸収工程で該熔融プレポリマーに不活性ガスを吸収させずに、重合器中に不活性ガスを直接供給するだけの場合に比べ、本発明のシステムを実施する方法では、驚くべき事に、製造する芳香族ポリカーボネートの分子量のバラツキが極めて小さくなる。この理由についても明らかでないが、機械的特性が向上したのと同様に不活性ガスが均一に溶解することによって重合器内での熔融プレポリマーの発泡状態もより均一になることが、分子量のバラツキを小さくする要因になっているものと推定している。

【0078】

本発明のシステムを実施する方法において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応させてプレポリマー、及び芳香族ポリカーボネートを製造するに当たり、反応の温度は、通常50～350℃、好ましくは100～300℃の範囲で選ばれる。

【0079】

本発明の芳香族ポリカーボネートを製造するためのシステムを実施する方法は、上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、触媒の存在もしくは非存在下で、加熱しながら熔融状態でエステル交換反応にて重縮合する方法であり、プレポリマーを製造する装置、及び重合工程（b）で用いる重合器（10）には特に制限はない。

【0080】

例えば、槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合させる多孔板型反応器、ガイドに沿ってプレポリマーを熔融落下せしめて重合を進行させる重合器、例えばワイヤー接触流下式重合器等を用い、これらを単独もしくは組み合わせた重合器が用いられる。

【0081】

例えば重合の初期に芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートから縦型槽を用いて重合して熔融プレポリマーを製造し、重合工程（b）では、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合させる多孔板型反応器、ガイドに沿ってプレポリマーを熔融落下せしめて重合を進行させる重合器等を用いて重合させる方法等は、本発明のシステムを実施する際の好ましい態様の一つである。

【0082】

重合工程（b）で用いる特に好ましい重合器（10）は、ガイドに沿ってプレポリマーを熔融落下せしめて重合を進行させる重合器（例えば、特許文献10参照）である。ガイドに沿ってプレポリマーを熔融落下せしめて重合を進行させる重合器では、上述した、不活性ガス吸収装置（1）によって不活性ガスを吸収した熔融プレポリマーを重合させる場合にプレポリマーは常時激しい発泡状態となっており、表面の状態が極めて良くなる現象が特に顕著に発現することが明らかとなった。

【0083】

すなわち、ガイドに沿ってプレポリマーを常時発泡状態で熔融流下せしめて重合を進行させる重合器を用いて重合させる方法は、本発明のシステムを実施する際の最も好ましい態様である。なお、常時発泡状態で熔融流下せしめるとは、ガイドの上部から下部にわたって、発泡が継続している状態を意味している。発泡状態については、例えば重合器にサイトグラスを設けることにより目視で観察することができる。

【0084】

本発明のシステムにおいて、重合工程（b）で用いられる重合器（10）は、ワイヤー接触流下式重合器であるシステムが好ましい。ガイドに沿ってプレポリマーを熔融落下せしめて重合を進行させる重合器において、熔融プレポリマーは通常、多孔板から供給された後、ガイドに沿って落下する。多孔板は、通常、平板、波板、中心部が厚くなった板な

10

20

30

40

50

どから選ばれ、多孔板の形状については、通常、円状、長円状、三角形状、多角形状などの形状から選ばれる。

【0085】

多孔板の孔は、通常、円状、長円状、三角形状、スリット状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。孔の断面積は、通常、 $0.01 \sim 100 \text{ cm}^2$  であり、好ましくは  $0.05 \sim 10 \text{ cm}^2$  であり、特に好ましくは  $0.1 \sim 5 \text{ cm}^2$  の範囲である。孔と孔との間隔は、孔の中心と中心の距離で通常、 $1 \sim 500 \text{ mm}$  であり、好ましくは  $25 \sim 100 \text{ mm}$  である。多孔板の孔は、多孔板を貫通させた孔であっても、多孔板に管を取り付けた場合でもよい。また、テーパ状になっていてもよい。

【0086】

また、ガイドとは、水平方向の断面の外周の平均長さに対して該断面と垂直方向の長さの比率が非常に大きい材料を表すものである。該比率は、通常、 $10 \sim 1,000,000$  の範囲であり、好ましくは  $50 \sim 100,000$  の範囲である。水平方向の断面の形状は、通常、円状、長円状、三角形状、四角形状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。該断面の形状は長さ方向に同一でもよいし異なってもよい。また、ガイドは中空状のものでよい。

【0087】

ガイドは、針金状等の単一なものでもよいが、り合わせる等の方法によって複数組み合わせさせたものでもよい。また、金網状のものや、パンチングプレート状のものであってもよい。ガイドの表面は平滑であっても凹凸があるものであってもよく、部分的に突起等を有するものでもよい。好ましいガイドは、針金状等の円柱状のもの、金網状のもの、パンチングプレート状のものである。

【0088】

ガイドの材質は、通常、ステンレススチール、カーボンスチール、ハステロイ、ニッケル、チタン、クロム、及びその他の合金等の金属や、耐熱性の高いポリマー材料等の中から選ばれる。また、ガイドの表面は、メッキ、ライニング、不動態処理、酸洗浄、フェノール洗浄等必要に応じて種々の処理がなされてもよい。

【0089】

ガイドと多孔板との位置関係及びガイドと多孔板の孔との位置関係については、ガイド接触落下が可能である限り特に限定されない。ガイドと多孔板は互いに接触していてもよいし、接触していなくてもよい。ガイドを多孔板の孔に対応させて設けるやり方の好ましい具体例としては、(1)ガイドの上端を重合器の上部内壁面などに固定して、ガイドが多孔板の孔の中心部付近を貫通した状態でガイドを設けるやり方や、(2)ガイドの上端を多孔板の孔の上端の周縁部に固定して、ガイドが多孔板の孔を貫通した状態でガイドを設けるやり方や、(3)ガイドの上端を多孔板の下側面に固定するやり方、などが挙げられる。

【0090】

この多孔板を通じて溶融フレポリマーをガイドに沿わせて落下させる方法としては、液ヘッドまたは自重で落下させる方法、またはポンプなどを使って加圧することにより、多孔板から溶融フレポリマーを押し出す等の方法が挙げられる。好ましいのは、溶融フレポリマー排出ポンプ(9)が所定量の溶融フレポリマーを加圧下に押し出す方式である。

【0091】

また、孔の数に特に制限はなく、反応温度や圧力などの条件、触媒の量、重合させる分子量の範囲等によっても異なるが、通常ポリマーを例えば  $100 \text{ kg/h}$  製造する際、 $10 \sim 10^5$  個の孔が必要である。孔を通過した後、ガイドに沿わせて落下させる高さは、好ましくは  $0.3 \sim 50 \text{ m}$  であり、さらに好ましくは  $0.5 \sim 30 \text{ m}$  である。孔を通過させる溶融フレポリマーの流量は、溶融フレポリマーの分子量によっても異なるが通常、孔1個当たり、 $10^{-4} \sim 10^4$  リットル/h、好ましくは  $10^{-2} \sim 10^2$  リットル/h、特に好ましくは、 $0.05 \sim 50$  リットル/h の範囲である。ガイドに沿わせて落下させるのに要する時間に特に制限はないが、通常  $0.01$  秒  $\sim 10$  時間の範囲

10

20

30

40

50

である。

【0092】

ガイドに沿わせて落下させながら重合させたポリマーは、そのまま液溜部に落下させてもよく、また巻き取り器等で強制的に液溜部に取り込んでもよい。さらに、ガイドに沿わせて落下させた後の重合物はそのまま抜き出されても良いが、循環させて、再びガイドに沿わせて落下させながら重合させるのも好ましい方法である。この場合、ガイドに沿わせて落下させた後の液溜部や循環ライン等で重縮合反応に必要な反応時間に依りて滞留時間を長くすることができ、また、ガイドに沿わせて落下させながら循環を行うことにより単位時間に形成し得る新規な液表面積が大きく取れるため、所望の分子量まで充分重合を進行させる事が容易となる。

10

【0093】

本発明のシステムを実施する際、重合工程（b）は、バッチ的に行うバッチ重合法も可能であるし、連続的に行う連続重合法も可能である。このバッチ重合法とは、不活性ガス吸収工程（a）で不活性ガスを吸収した溶融フレポリマーの所定量を重合工程（b）で該溶融フレポリマーの重合を行うための重合帯域に供給した後、該溶融フレポリマーの供給を停止し、次いで、所定の圧力下で重合に付し、所定の重合度まで該溶融フレポリマーを重合させる方法である。

【0094】

また、上記の連続重合法とは、工程（a）で不活性ガスを吸収した溶融フレポリマーを重合工程（b）における重合帯域に所定の流量で連続的に供給し、該重合工程（b）で所定の圧力下で重合に付し、所定の重合度まで該溶融フレポリマーを重合させ、得られた芳香族ポリカーボネートを所定の流量で該重合帯域から連続的に抜き出し、重合工程（b）を連続的に行うことによって重合を行う方法である。

20

【0095】

本発明のシステムにおいては、不活性ガスを吸収した溶融フレポリマーを不活性ガス吸収装置（1）から所定の流量で連続的に排出すると同時に重合帯域に所定の流量で連続的に供給することが可能な溶融フレポリマー排出ポンプ（9）、及び得られた芳香族ポリカーボネートを該重合帯域から所定の流量で連続的に抜き出すことが可能な芳香族ポリカーボネート排出ポンプ（18）を包含する連続重合方式のシステムが好ましい。

【0096】

本発明の重合に関する好ましい実施態様としては、前記で説明したように、重合器（10）の重合反応ゾーンが、該重合器の中に固定され且つ下方に延びる少なくとも一つのガイドを有するガイド接触落下重合反応ゾーンであり、該ガイド接触落下重合反応ゾーンは、不活性ガスを吸収した溶融フレポリマー供給ゾーンと、少なくとも一つの孔を有する溶融フレポリマー分配板によって仕切られており、溶融フレポリマーの該供給ゾーンは、該分配板の該孔を介して該ガイド接触落下重合反応ゾーンに連通しており、該ガイドは、該分配板の該孔に対応して配設されており、不活性ガスを吸収した該溶融フレポリマーが該ガイドに接触し落下しながら重合するように構成されているシステムがあげられる。本システムにおいては、重合器（10）がワイヤー接触流下式重合器であることが特に好ましい。

30

【0097】

本発明のシステムを実施する際、不活性ガス吸収工程（a）は、重合工程（b）をバッチ的に行うか連続的に行うかは独立的に、バッチ的に行うことも可能であるし、連続的に行うことも可能である。従って、本発明のシステムを実施する際には、不活性ガス吸収工程（a）と重合工程（b）をそれぞれバッチ方式行うか連続方式で行うかによって、工程（a）と工程（b）の方式については少なくとも以下の4つの組み合わせが可能である。

（1）バッチ方式での工程（a）とバッチ方式での工程（b）

（2）バッチ方式での工程（a）と連続方式での工程（b）

（3）連続方式での工程（a）とバッチ方式での工程（b）

（4）連続方式での工程（a）と連続方式での工程（b）

40

50

## 【0098】

これらのいずれの組合わせにおいても、本発明のシステムは好適に実施することができ、芳香族ポリカーボネートを大量に製造する場合は、工程(a)と工程(b)のうちの少なくとも重合工程を連続方式で行うことが好ましい。不活性ガス吸収工程(a)と重合工程(b)の両方を連続方式で行うことが更に好ましい。

## 【0099】

本発明のシステムを実施する際、不活性ガス吸収工程と重合工程を順次、2回以上繰り返す方法も好ましい方法である。また、不活性ガス吸収工程よりも重合工程の回数を多くすることもちろん可能である。不活性ガス吸収工程と重合工程の組み合わせについては、さまざまに組み合わせが可能であり、複数の重合器を用いる場合には、例えば、吸収、重合、吸収、重合、吸収、重合・・・」や、「吸収、重合、重合、吸収、重合・・・」等の組み合わせで行うことができる。又、これは重合体を重合器に循環させる場合にも同様に適用される。

## 【0100】

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから芳香族ポリカーボネートを製造する反応は触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため、必要に応じて触媒の存在下で行われる。

## 【0101】

触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、LiO-Ar-O-Li、NaO-Ar-ONa (Arはアリール基)などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)NB(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)または(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)PB(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)で表されるアンモニウムボレート類またはホスホニウムボレート類(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は前記化1の説明通りである。)などのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニルエチルエトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を挙げることができる。

## 【0102】

触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせても良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物に対

10

20

30

40

50

して、通常  $10^{-8} \sim 1$  重量%、好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-1}$  重量%の範囲で選ばれる。

【0103】

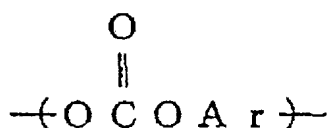
本発明で用いられる不活性ガス吸収装置や重合器や配管の材質に特に制限はなく、通常ステンレススチール製、カーボンスチール製、ハステロイ製、ニッケル製、チタン製、クロム製、及びその他の合金製等の金属や、耐熱性の高いポリマー材料等の中から選ばれる。また、これらの材質の表面は、メッキ、ライニング、不働態処理、酸洗浄、フェノール洗浄等必要に応じて種々の処理がなされてもよい。特に好ましいのは、ステンレススチールやニッケル、グラスライニング等である。

【0104】

本発明のシステムを実施することによって製造される芳香族ポリカーボネートは、下記化7で示される繰り返し単位を有する。

【0105】

【化7】



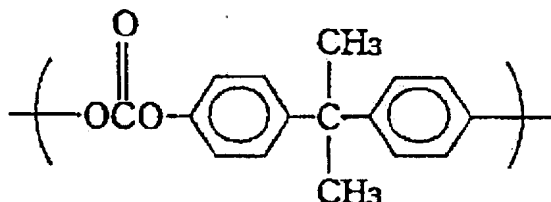
【0106】

(Arは前述と同じである。)

特に好ましいのは、全繰り返し単位中、下記化8で示される繰り返し単位が85モル%以上含まれる芳香族ポリカーボネートである。

【0107】

【化8】

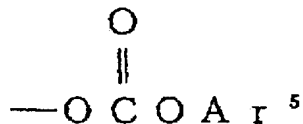


【0108】

また、本発明のシステムを実施して製造される芳香族ポリカーボネートの末端基は、通常ヒドロキシ基または、下記化9で示されるアリールカーボネート基からなっている。

【0109】

【化9】



【0110】

(Ar<sup>5</sup>は、前述のAr<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>と同じである。)

ヒドロキシ基とアリールカーボネート基の比率に特に制限はないが、通常95:5~5:95の範囲であり、好ましくは90:10~10:90の範囲であり、さらに好ましくは80:20~20:80の範囲である。特に好ましいのは、末端基中のフェニルカーボネート基の占める割合が85モル%以上の芳香族ポリカーボネートである。

【0111】

本発明のシステムを実施して製造される芳香族ポリカーボネートは、主鎖に対してエス

10

20

30

40

50

テル結合やエーテル結合等の異種結合を介して部分的に分岐したものであってもよい。該異種結合はカーボネート結合に対して通常3モル%以内である。(例えば、WO97/32916号を参照)

#### 【0112】

本発明のシステムを実施して製造される芳香族ポリカーボネートの中で特に好ましいのは、ハロゲンを含まない芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを用いることにより製造された、実質的にハロゲンを含まない芳香族ポリカーボネートである。

#### 【実施例】

#### 【0113】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明する。

10

まず、実施例および比較例で得たサンプルの評価に用いた測定方法について述べる。

#### 【0114】

##### <数平均分子量(Mn)>

テトラヒドロフランを搬送溶媒として用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定し、標準単分散ポリスチレンを用いて得た下式による換算分子量校正曲線を用いて数平均分子量(Mn)を求めた。

$$MPC = 0.8591 MPS^{1.0388}$$

(式中、MPCは芳香族ポリカーボネートの分子量、MPSはポリスチレンの分子量を示す。)

#### 【0115】

20

##### <カラー>

射出成形機を用い、芳香族ポリカーボネートをシリンダー温度290℃、金型温度90℃で、縦50mm×横50mm×厚さ3.2mmの試験片を連続成形した。得られた試験片の色調はCIELAB法(Commission Internationale de l'Éclairage 1976 L\*a\*b\* Diagram)により測定し、黄色度をb\*値で示した。

#### 【0116】

##### <引張伸度>

射出成形機を用い、芳香族ポリカーボネートをシリンダー温度290℃、金型温度90℃で射出成形した。得られた厚み3.2mmの試験片の引張伸度(%)は、ASTM D 638に準じて測定した。

30

#### 【0117】

##### 【実施例1】

図1に示すような、溶融フレポリマーに不活性ガスを吸収させるための不活性ガス吸収装置(1)、不活性ガスを吸収した溶融フレポリマーを所定の流量で重合器(10)に供給するための溶融フレポリマー排出ポンプ(9)、複数の円柱状ガイド(13)を含む重合反応ゾーンを有する重合器(10)、及び生成した芳香族ポリカーボネートを排出するポンプ(18)が、この順序で結合されたシステムを用いて、芳香族ポリカーボネートを製造した。不活性ガス吸収装置(1)は、直径2mm、長さ3mのSUS316製円柱状ガイド(4)を7本備えており、供給口(2)から供給された溶融フレポリマーと複数の円柱状ガイド(13)を有する重合器10からなるシステムを用いて、芳香族ポリカーボネートを製造した。

40

#### 【0118】

不活性ガス吸収装置(1)は、直径2mm、長さ3mのSUS316製円柱状ガイド(4)を7本備えており、供給口2から供給された溶融フレポリマーは分散板(3)により各円柱状ガイド(4)に均一に分配される。不活性ガス吸収装置下部には不活性ガス供給口(5)が備えられており、上部にはベント口(6)が備えられている。不活性ガス吸収塔(1)の外側はジャケットになっており、熱媒で加温されている。重合器(10)は、直径2.5mm、長さ8mのSUS316製円柱状ガイド(13)を70本備えており、供給口(11)から供給された溶融ポリマーは分散板(12)により各ガイド(13)に

50

均一に分配される。重合器下部には不活性ガス供給口（１４）が備えられており、上部には真空ベント口（１５）が備えられている。重合器（１０）の外側はジャケットになっており、熱媒で加温されている。また重合器サイトグラス（２０）を備えている。

#### 【０１１９】

ビスフェノールＡとジフェニルカーボネート（対ビスフェノールＡモル比１．０５）を１８０℃で熔融混合した後、縦型第１槽に送液し、２３０℃、１３．８００Ｐαで１時間重合させ、ついで縦型第２槽に送液し、２７０℃、１４０Ｐα、滞留時間１時間で重合させて製造した芳香族ポリカーボネートの熔融プレポリマーを、図１の矢印方向に配管中に流し、供給口（２）より５０ｋｇ／ｈの流量で不活性ガス吸収装置１に連続的に供給した。不活性ガス吸収装置に供給した熔融プレポリマーの数平均分子量 $M_1$ は４、４３０であった。不活性ガス吸収装置１は、２７０℃、圧力２００．０００Ｐαの条件であり、ベント口６は閉じられた状態で圧力２００．０００Ｐαを保つように、不活性ガス供給口（５）より窒素が供給されている。窒素の供給量は２．０Ｎｌ／Ｈｒであった。熔融プレポリマー１ｋｇに対して吸収された窒素の量は０．０４Ｎｌである。（ $4 \times 10^{-1} \times M_1 - 2.6871$ ）の値は６３７であり、（１）式の条件を満足している。

10

#### 【０１２０】

不活性ガス吸収装置（１）のボトムの熔融プレポリマー（７）の量が一定となるように排出ポンプ（９）によって熔融プレポリマーを排出口（８）から抜き出すとともにそれに連結された供給口（１１）より重合器（１０）にその流量で連続的に供給した。重合器内の分散板（１２）を通して重合反応ゾーンに連続的に供給された、不活性ガス吸収熔融プレポリマーは、ガイド（１３）に沿って落下させながら重合反応が進められた。ガイド（１３）の下部から重合器（１０）のボトム部分に入ってきた生成芳香族ポリカーボネートは、重合器（１０）のボトムでの芳香族ポリカーボネート（１６）の量が一定となるように排出ポンプ（１８）によって排出口（１９）から連続的に抜き出された。

20

#### 【０１２１】

このようにして、芳香族ポリカーボネートを連続的に製造するためのシステムが運転された。運転を開始してから５０時間後の供給口（１１）より重合器（１０）に供給される熔融プレポリマーの数平均分子量 $M_2$ は４、４５０であり、（ $M_2 - M_1$ ）は２０であり、（ $-0.056 \times M_2 + 290$ ）の値は、４１であった。重合条件は、２７０℃、９０Ｐαであり、式（２）の条件を満足している。不活性ガス供給口１４からは、不活性ガスを供給しなかった。サイトグラス（２０）より、発泡した熔融プレポリマーが円柱状ガイド上を極めて良好に表面更新されながら落下する状態が観察された。該ガイドの上部から下部にわたって継続的に発泡していることも観察された。

30

#### 【０１２２】

運転を開始してから５０時間後に排出口（１９）から排出された芳香族ポリカーボネートは $M_n$ １１、５００であり、良好なカラー（ $b^*$ 値３．３）であった。また、引張伸度は９８％であった。運転開始から、６０時間後、７０時間後、８０時間後、９０時間後、１００時間後、１０００時間後、２０００時間後、３０００時間後に排出口１９から排出された芳香族ポリカーボネートの $M_n$ は、それぞれ、１１、５００、１１、５５０、１１、５００、１１、５５０、１１、５００、１１、５００、１１、５５０、１１、５００であり、安定であった。結果を表１にまとめて示す。

40

#### 【０１２３】

##### 〔実施例２～５〕

不活性ガス吸収装置１の圧力が異なる他は実施例１と同様なシステムを用い、実施例１と同様な方法により、芳香族ポリカーボネートを製造した。条件と結果をまとめて表１に示す。

#### 【０１２４】

##### 〔実施例６～９〕

重合圧力が異なる他は実施例１と同様なシステムを用い、実施例１と同様な方法により、芳香族ポリカーボネートを製造した。条件と結果をまとめて表１に示す。

50

## 【0125】

## 〔実施例10〕

ビスフェノールAとジフェニルカーボネート（対ビスフェノールAモル比1.05）を180℃で熔融混合した後、縦型第1槽に送液し、280℃、13,800Paで1時間重合させ、ついで縦型第2槽に送液し、265℃、1,400Pa、滞留時間1時間で重合させて製造した芳香族ポリカーボネートの熔融プレポリマーを、実施例1と同様なシステムを用い、実施例1と同様に窒素を吸収させ、実施例1と同様な方法により重合させて芳香族ポリカーボネートを製造した。条件と結果をまとめて表1に示す。運転開始から、50時間後、60時間後、70時間後、80時間後、90時間後、100時間後に排出口19から排出された芳香族ポリカーボネートのMnは、それぞれ、9,000、9,000、9,050、9,000、9,050、9,000であり、安定であった。

10

## 【0126】

## 〔実施例11～13〕

不活性ガス吸収装置1の温度、及び重合器10の温度、窒素供給量を変える他は、実施例1と同様なシステムを用い、実施例1と同様な方法により芳香族ポリカーボネートを製造した。条件と結果をまとめて表1に示す。実施例11においては、運転開始から、50時間後、60時間後、70時間後、80時間後、90時間後、100時間後に排出口19から排出された芳香族ポリカーボネートのMnは、それぞれ、11,600、11,600、11,5500、11,600、11,600、11,550であり、安定であった。

20

## 【0127】

## 〔比較例1～3〕

不活性ガス吸収装置を通過させず、熔融プレポリマーを直接重合器10に供給する他は、実施例1、実施例10、実施例11と同様な方法により芳香族ポリカーボネートを製造した。重合前後の分子量の差から、比較例はいずれも対応する実施例より重合速度が低い事がわかる。比較例3においては、運転開始から、50時間後、60時間後、70時間後、80時間後、90時間後、100時間後に排出口19から排出された芳香族ポリカーボネートのMnは、それぞれ、7,600、7,400、7,450、7,500、7,650、7,400であり、不安定であった。条件と結果をまとめて表1に示す。

30

## 【0128】

## 〔比較例4〕

重合器に供給する窒素量を200Nl/hとする他は、比較例3と同様な方法により芳香族ポリカーボネートを製造した。重合器に供給する窒素量は熔融プレポリマー1kgに対して4Nlである。運転開始から、50時間後、60時間後、70時間後、80時間後、90時間後、100時間後に排出口19から排出された芳香族ポリカーボネートのMnは、それぞれ、7,900、7,700、8,050、7,700、7,900、8,000であり、不安定であった。条件と結果をまとめて表1に示す。

## 【0129】

## 〔実施例14〕

不活性ガス吸収装置で窒素に変えてアルゴンを吸収させる他は、実施例1と同様なシステムを用い、実施例1と同様な方法により芳香族ポリカーボネートを製造した。運転開始から50時間後にM<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>はそれぞれ4,430、4,450であり、排出口19から排出された芳香族ポリカーボネートのMnは11,500であり、良好なカラー（b\*値3.3）であった。また、引張伸度は98%であった。

40

## 【0130】

## 〔実施例15〕

不活性ガス吸収装置で窒素に変えて炭酸ガスを吸収させる他は、実施例1と同様なシステムを用い、実施例1と同様な方法により芳香族ポリカーボネートを製造した。運転開始から50時間後にM<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>はそれぞれ4,430、4,450であり、排出口19から排出された芳香族ポリカーボネートのMnは11,500であり、良好なカラー（b\*値3

50

． 3 ) であった。また、引張伸度は 98 % であった。

#### 【 0 1 3 1 】

##### 〔実施例 16〕

不活性ガス吸収装置で、不活性ガス供給口から窒素を 20 N l / h r 供給し、ベント口 6 で圧力調整して 200 . 000 Pa にコントロールする他は、実施例 1 と同様なシステムを用い、実施例 1 と同様な方法により重合して芳香族ポリカーボネートを製造した。運転開始から 50 時間後に  $M_1$ 、 $M_2$  はそれぞれ 4 . 430、4 . 520 であり、排出口 19 から排出された芳香族ポリカーボネートの  $M_n$  は 11 . 300 であり、良好なカラー ( $b^*$  値 3 . 3) であった。また、引張伸度は 98 % であった。

#### 【 0 1 3 2 】

##### 〔実施例 17〕

不活性ガス吸収装置の圧力を 900 Pa とする他は、実施例 1 と同様なシステムを用い、実施例 16 と同様な方法により、芳香族ポリカーボネートを製造した。運転開始から 50 時間後に  $M_1$ 、 $M_2$  はそれぞれ 4 . 430、4 . 730 であり、( $M_2 - M_1$ ) は 300 であった。排出口 19 から排出された芳香族ポリカーボネートの  $M_n$  は 11 . 000 であり、良好なカラー ( $b^*$  値 3 . 3) であった。また、引張伸度は 97 % であった。サイトグラスより観察すると、熔融フレポリマーは常時発泡していた。

#### 【 0 1 3 3 】

##### 〔実施例 18〕

不活性ガス吸収装置の圧力を 700 Pa とする他は、実施例 1 と同様なシステムを用い、実施例 16 と同様な方法により、芳香族ポリカーボネートを製造した。運転開始から 50 時間後に  $M_1$ 、 $M_2$  はそれぞれ 4 . 430、4 . 840 であり、( $M_2 - M_1$ ) は 410 であった。排出口 19 から排出された芳香族ポリカーボネートの  $M_n$  は 10 . 700 であり、良好なカラー ( $b^*$  値 3 . 3) であった。また、引張伸度は 95 % であった。サイトグラスより観察すると、熔融フレポリマーは常時発泡していた。

#### 【 0 1 3 4 】

##### 〔実施例 19〕

不活性ガス吸収装置の圧力を 500 Pa とする他は、実施例 1 と同様なシステムを用い、実施例 16 と同様な方法により、芳香族ポリカーボネートを製造した。運転開始から 50 時間後に  $M_1$ 、 $M_2$  はそれぞれ 4 . 430、4 . 980 であり、( $M_2 - M_1$ ) は 550 であった。排出口 19 から排出された芳香族ポリカーボネートの  $M_n$  は 9 . 900 であり、良好なカラー ( $b^*$  値 3 . 3) であった。また、引張伸度は 92 % であった。サイトグラスより観察すると、熔融フレポリマーは断続的に発泡していた。

#### 【 0 1 3 5 】

##### 〔実施例 20〕

実施例 1 と同様の不活性ガス吸収装置 1 と重合器 10 として回転直径 0 . 4 m の 軸を 2 本有する内容積 1 . 5 m<sup>3</sup>、長さ 4 m の横型 槽からなるシステムを用い、実施例 1 と同様に不活性ガス吸収装置で窒素を吸収させた熔融フレポリマーの重合を行った。熔融フレポリマーの供給量、重合温度、重合圧力は実施例 1 と同様にした。 軸の回転数は 15 r / P m である。運転開始から 50 時間後に重合器から排出された芳香族ポリカーボネートの  $M_n$  は 10 . 500 であり、 $b^*$  値は 3 . 6、引張伸度は 94 % であった。

#### 【 0 1 3 6 】

##### 〔比較例 5〕

不活性ガス吸収装置を通過させず、熔融フレポリマーを直接横型 槽に供給する他は、実施例 20 と同様な方法により芳香族ポリカーボネートを製造した。運転開始から 50 時間後に重合器から排出された芳香族ポリカーボネートの  $M_n$  は 8 . 900 であり、 $b^*$  値は 3 . 9、引張伸度は 89 % であった。

#### 【 0 1 3 7 】

##### 〔実施例 21〕

不活性ガス吸収装置 1 には円柱状ガイドが設けられていない他は、実施例 1 と同様なシス

10

20

30

40

50

テムを用い、実施例1と同様な方法により芳香族ポリカーボネートを製造した。運転開始から50時間後に $M_1$ 、 $M_2$ はそれぞれ4,430、4,430であり、排出口19から排出された芳香族ポリカーボネートの $M_n$ は11,400であり、良好なカラー( $b^*$ 値3.3)であった。また、引張伸度は98%であった。

【0138】

〔実施例22〕

重合器(10)のガイドとして、幅100mm、長さ8mのSUS316製1メッシュ金網(線径2mm)が8枚備えられている重合器(10)である他は実施例1と同様のシステムで、実施例1と同様な方法により芳香族ポリカーボネートを製造した。運転開始から50時間後に $M_1$ 、 $M_2$ はそれぞれ4,430、4,450であり、排出口19から排出された芳香族ポリカーボネートの $M_n$ は11,800であり、良好なカラー( $b^*$ 値3.3)であった。また、引張伸度は97%であった。

【0139】

〔実施例23〕

ビスフェノールAのかわりに1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンから製造した熔融プレポリマーを用いる以外は、実施例1と同様のシステムで実施例1と同様の条件で反応を行った。運転開始から50時間後に $M_1$ 、 $M_2$ はそれぞれ4,410、4,430であり、排出口19から排出された芳香族ポリカーボネートの $M_n$ は11,100であり、良好なカラー( $b^*$ 値3.3)であった。また、引張伸度は94%であった。

【0140】

10

20

【表 1】

表 1 ( 続 く )

| 実施<br>例 | 不 活 性 ガ ス 吸 収 装 置 |             |                |                |    |       | 重 合 条 件    |             |     |                     |
|---------|-------------------|-------------|----------------|----------------|----|-------|------------|-------------|-----|---------------------|
|         | 温 度<br>(℃)        | 圧 力<br>(Pa) | M <sub>1</sub> | M <sub>2</sub> | ΔM | Q     | 温 度<br>(℃) | 圧 力<br>(Pa) | S   | N <sub>2</sub><br>量 |
| 1       | 270               | 200,000     | 4,430          | 4,450          | 20 | 637   | 270        | 90          | 41  | 0                   |
| 2       | 270               | 100,000     | 4,430          | 4,450          | 20 | 637   | 270        | 90          | 41  | 0                   |
| 3       | 270               | 10,000      | 4,430          | 4,460          | 30 | 637   | 270        | 90          | 40  | 0                   |
| 4       | 270               | 1,000       | 4,430          | 4,470          | 40 | 637   | 270        | 90          | 40  | 0                   |
| 5       | 270               | 500         | 4,430          | 4,480          | 50 | 637   | 270        | 90          | 39  | 0                   |
| 6       | 270               | 200,000     | 4,430          | 4,450          | 20 | 637   | 270        | 70          | 41  | 0                   |
| 7       | 270               | 200,000     | 4,430          | 4,450          | 20 | 637   | 270        | 50          | 41  | 0                   |
| 8       | 270               | 200,000     | 4,430          | 4,450          | 20 | 637   | 270        | 200         | 41  | 0                   |
| 9       | 270               | 200,000     | 4,430          | 4,450          | 20 | 637   | 270        | 35          | 41  | 0                   |
| 10      | 270               | 200,000     | 2,100          | 2,130          | 30 | 4,731 | 270        | 200         | 171 | 0                   |
| 11      | 270               | 200,000     | 4,430          | 4,450          | 20 | 637   | 270        | 90          | 41  | 15                  |
| 12      | 260               | 200,000     | 4,430          | 4,450          | 20 | 637   | 260        | 90          | 41  | 0                   |
| 13      | 260               | 200,000     | 4,430          | 4,450          | 20 | 637   | 260        | 90          | 41  | 10                  |
| 比1      | なし                | なし          | 4,430          | 4,430          | なし | なし    | 270        | 90          | 42  | 0                   |
| 比2      | なし                | なし          | 2,100          | 21,00          | なし | なし    | 270        | 200         | 172 | 0                   |
| 比3      | なし                | なし          | 4,430          | 4,430          | なし | なし    | 270        | 90          | 42  | 15                  |
| 比4      | なし                | なし          | 4,430          | 4,430          | なし | なし    | 270        | 90          | 42  | 200                 |

但し、表1中

比1、比2、比3、比4は、比較例1、比較例2、比較例3、比較例4を表し、

ΔM、Q、Sは、それぞれ 次の式で表される値である。

$$\Delta M = M_2 - M_1、$$

$$Q = 4 \times 1012 \times M_1^{-2.6871}、S = -0.056 \times M_2 + 290$$

また、N<sub>2</sub> 量 の単位は、N l/hr である。

【表 2】

表 1 ( 続 き )

(運転開始から50時間後)

| 実施例  | 芳香族ポリカーボネート |      |         | 円柱状ガイドを流下する<br>熔融ポリマーの発泡状態 |
|------|-------------|------|---------|----------------------------|
|      | Mn          | b* 値 | 引張伸度(%) |                            |
| 1    | 11,500      | 3.3  | 98      | 常時発泡                       |
| 2    | 11,500      | 3.3  | 98      | 常時発泡                       |
| 3    | 11,500      | 3.3  | 98      | 常時発泡                       |
| 4    | 11,500      | 3.3  | 98      | 常時発泡                       |
| 5    | 10,100      | 3.3  | 96      | 断続的に発泡                     |
| 6    | 11,900      | 3.3  | 98      | 常時発泡                       |
| 7    | 12,800      | 3.3  | 97      | 常時発泡                       |
| 8    | 9,700       | 3.3  | 98      | 常時発泡                       |
| 9    | 8,100       | 3.3  | 90      | 断続的に発泡                     |
| 10   | 9,000       | 3.3  | 97      | 常時発泡                       |
| 11   | 11,600      | 3.3  | 98      | 常時発泡                       |
| 12   | 11,100      | 3.3  | 98      | 常時発泡                       |
| 13   | 11,200      | 3.3  | 98      | 常時発泡                       |
| 比較例1 | 6,800       | 3.3  | 85      | 発泡しない                      |
| 比較例2 | 5,900       | 3.3  | 25      | 発泡しない                      |
| 比較例3 | 7,600       | 3.3  | 88      | ほとんど発泡しない                  |
| 比較例4 | 7,900       | 3.3  | 86      | 一時的に発泡                     |

## 【産業上の利用可能性】

## 【0141】

本発明のシステムによれば、芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネートの熔融プレポリマーから、着色がなく機械的物性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを、高い重合速度で、大量の不活性ガスを使用することなく製造することができ、その上、分子量のパラツキが少なく長期間安定的に芳香族ポリカーボネートを製造できるので、本発明のシステムは工業的に極めて有利であり、産業上の利用可能性は非常に高い。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0142】

【図1】本発明のシステムを構成する一例を示す概略図である。

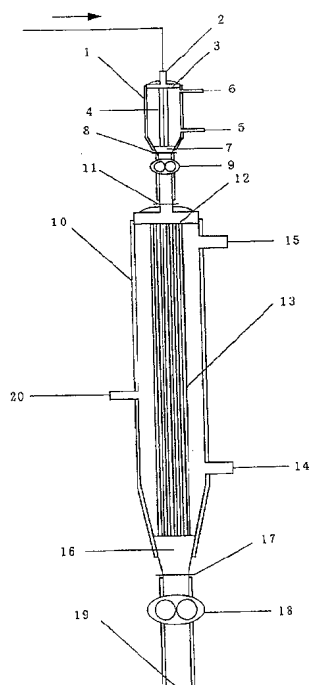
## 【符号の説明】

## 【0143】

- 1 不活性ガス吸収装置
- 2 熔融プレポリマーの供給口
- 3 熔融プレポリマーの分散板
- 4 円柱状ガイド
- 5 不活性ガス供給口
- 6 所望により使用されるベント口
- 7 不活性ガスを吸収した熔融プレポリマー
- 8 不活性ガスを吸収した熔融プレポリマーの排出口
- 9 不活性ガスを吸収した熔融プレポリマーの排出ポンプ
- 10 重合器
- 11 不活性ガスを吸収した熔融プレポリマーの供給口

- 1 2 不活性ガスを吸収した溶融プレポリマーの分散板
- 1 3 円柱状ガイド
- 1 4 所望により使用される不活性ガス供給口
- 1 5 真空ベント口
- 1 6 芳香族ポリカーボネート
- 1 7 芳香族ポリカーボネートの排出口
- 1 8 芳香族ポリカーボネートの排出ポンプ
- 1 9 芳香族ポリカーボネートの抜き出し口
- 2 0 溶融プレポリマーの発泡状態を観察するためのサイトグラス

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 網中 宗明

岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成ケミカルズ株式会社内

(72)発明者 長谷川 和美

岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成ケミカルズ株式会社内

F ターム(参考) 4J029 AA09 AB04 AC01 BB09A BB09B BB10A BB10B BB12A BB12B BB12C  
BB13A BB13B BE07 BF14A BF14B BG06X BG08X BG17X BH01 BH02  
DA10 DB11 DB13 HC05A HC05B KD05 KD09 KE05 KE08 LA11  
LA14 LB04

## SYSTEM FOR MANUFACTURING AROMATIC POLYCARBONATE

**Publication number:** JP2004211107

**Publication date:** 2004-07-29

**Inventor:** KOMIYA KYOSUKE; FUKUOKA SHINSUKE; AMINAKA MUNEAKI; HASEGAWA KAZUMI

**Applicant:** ASAHI CHEMICAL CORP

**Classification:**

- international: **C08G64/30; C08G64/00;** (IPC1-7): C08G64/30

- European:

**Application number:** JP20040129525 20040426

**Priority number(s):** JP20040129525 20040426; JP19980157602 19980605

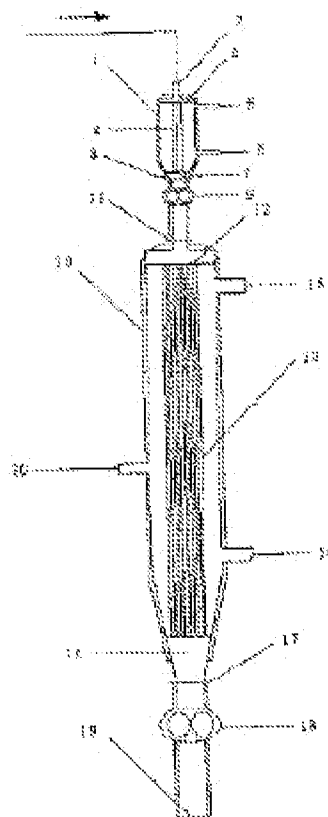
[Report a data error here](#)

### Abstract of **JP2004211107**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a long term stable manufacturing system for high quality aromatic polycarbonates by a melting method with a high polymerization rate, excellent mechanical properties and little fluctuation in molecular weight without using a large amount of an inert gas.

**SOLUTION:** The manufacturing system for aromatic polycarbonates by a reaction of aromatic hydroxy compounds and diaryl carbonates providing fused prepolymers of the aromatic polycarbonates followed by treatment with an inert gas under a predetermined pressure to absorb the inert gas in the fused prepolymers using an absorption apparatus (1) and a polymerization vessel (10) to polymerize the inert gas-absorbed fused prepolymers.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO&NCIP



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide